

⑯ BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑯ Patentschrift
⑯ DE 23 12 391 C2

⑯ Int. Cl. 4:
C 09 D 3/72
C 09 D 5/48
C 08 G 18/08 73

DE 23 12 391 C2

⑯ Aktenzeichen: P 23 12 391.3-43
⑯ Anmeldetag: 13. 3. 73
⑯ Offenlegungstag: 19. 9. 74
⑯ Veröffentlichungstag
der Patenterteilung: 4. 2. 88

Innerhalb von 3 Monaten nach Veröffentlichung der Erteilung kann Einspruch erhoben werden

⑯ Patentinhaber:

Bayer AG, 5090 Leverkusen, DE

⑯ Erfinder:

Quiring, Bernd, Dr.; Wagner, Kuno, Dr., 5090
Leverkusen, DE; Müller, Richard, Dr., 5874 Bergisch
Neukirchen, DE; Müller, Peter, Dr., 5080 Bergisch
Gladbach, DE

⑯ Für die Beurteilung der Patentfähigkeit
in Betracht gezogene Druckschriften:

DE-PS 10 14 740.
In Betracht gezogene ältere Anmeldungen:
DE-OS 22 21 170 Houben-Weyl: Methoden der
organischen Chemie, 1963, Bd. 14, Teil 2, S.77;

⑯ Pulverförmige, vernetzbare Überzugsmittel

DE 23 12 391 C2

Patentansprüche

1. Verwendung von verzweigten Polyisocyanat-Polyadditionsprodukten des Molekulargewichtsbereichs 464 – 18000, die durch Umsetzung von Uretdiongruppen aufweisenden Polyisocyanaten, bzw. deren Mischungen mit uretdiongruppenfreien Polyisocyanaten mit Verbindungen mit gegenüber Isocyanatgruppen reaktionsfähigen Wasserstoffatomen hergestellt worden sind, wobei

10 a) die Funktionalität der an der Polyadditionsreaktion beteiligten Reaktionskomponenten und deren Mengenverhältnisse so gewählt werden, daß die mittlere Funktionalität der Verfahrensprodukte, bezogen auf die in den Verfahrensprodukten vorliegenden, gegenüber Uretdiongruppen reaktionsfähigen, endständigen Reaktivgruppen, zwischen 2,05 und 10 liegt,

15 b) die Menge der an der Reaktion beteiligten Komponenten so eingestellt wird, daß das Äquivalentverhältnis von gegenüber Isocyanatgruppen reaktionsfähigen Gruppen zu Isocyanatgruppen 1,07 : 1 bis 2,5 : 1 beträgt und,

c) die eine Uretdiongruppe aufweisenden Polyisocyanate in solchen Mengen mitverwendet werden, daß in den Verfahrensprodukten 0,6 – 25 Gewichtsprozent an Uretdiongruppen vorliegen, als lagerfähige Bindemittel in oberhalb 110°C härtbaren Pulverlacken.

2. Verwendung der Polyisocyanat-Polyadditionsprodukte des Anspruchs 1 als Bindemittelkomponente in Zweikomponenten-Lacken in Kombination mit 5–45 Gewichtsprozent, bezogen auf das Gesamtbindemittel, an Polyhydroxylverbindungen des Molekulargewichtsbereichs 400–6000

Beschreibung

25 Die Erfindung betrifft die Verwendung von verzweigten Polyisocyanat-Polyadditionsprodukten des Molekulargewichtsbereichs 464 bis 18 000, die durch Umsetzung von Uretdiongruppen aufweisenden Polyisocyanaten, bzw. deren Mischungen mit uretdiongruppenfreien Polyisocyanaten mit Verbindungen mit gegenüber Isocyanatgruppen reaktionsfähigen Wasserstoffatomen hergestellt worden sind, wobei

30 a) die Funktionalität der an der Polyadditionsreaktion beteiligten Reaktionskomponenten und deren Mengenverhältnisse so gewählt werden, daß die mittlere Funktionalität der Verfahrensprodukte, bezogen auf die in den Verfahrensprodukten vorliegenden, gegenüber Uretdiongruppen reaktionsfähigen, endständigen Reaktivgruppen, zwischen 2,05 und 10 liegt,

35 b) die Menge der an der Reaktion beteiligten Komponenten so eingestellt wird, daß das Äquivalentverhältnis von gegenüber Isocyanatgruppen reaktionsfähigen Gruppen zu Isocyanatgruppen 1,07 : 1 bis 2,5 : 1 beträgt, und

c) die eine Uretdiongruppe aufweisenden Polyisocyanate in solchen Mengen mitverwendet werden, daß in den Verfahrensprodukten 0,6 bis 25 Gew.-% an Uretdiongruppen vorliegen,

40 als lagerfähige Bindemittel in oberhalb 110°C härtbaren Pulverlacken.

Das Überziehen von Metallgegenständen mit pulverförmigen Überzugsmitteln ist bekannt. Die verschiedenartigsten Polymeren, die auf den Metallgegenstand als Pulver aufgebracht werden und auf dem Metallgegenstand nach dem Schmelzen eine Schutzschicht bilden, können dabei als nicht vernetzbare bzw. selbstvernetzende Einkomponentensysteme eingesetzt werden.

45 Auch Zwei- oder Mehrkomponentensysteme und deren Verwendung als Lackrohstoffe, wie z. B. Mischungen blockierter Polyisocyanate mit Hydroxylgruppen enthaltenden Polyester usw. gehören ebenfalls zum Stand der Technik (Deutsche Patentschrift 9 46 143). Diese Verbindungen haben gegenüber freie Isocyanatgruppen enthaltenden Produkten den Vorteil, daß sie bei niederen Temperaturen, z. B. bei Raumtemperatur, auch bei längerer Lagerung in Gegenwart von Wasser und Polyalkoholen praktisch unverändert bleiben und erst bei höheren, in der Regel deutlich über 100°C liegenden Temperaturen die Blockierungsmittel in Freiheit setzen und mit den angebotenen polyfunktionellen Reaktionspartnern, z. B. Polyolen, zu einem vernetzten Überzugsfilm abreagieren.

55 Diese blockierten Isocyanate haben den Nachteil, daß das Blockierungsmittel während der Aushärtungsreaktion in Freiheit gesetzt und an die Umgebung abgegeben wird. Die Blockierungsmittel sind zum Teil physiologisch nicht unbedenklich (Phenole, Mercaptane) und scheiden sich außerdem an den kühleren Stellen größerer Einbrennapparaturen ab, erfordern somit einen größeren Reinigungsaufwand.

Auch die in der Deutschen Auslegeschrift 11 53 900, der Deutschen Offenlegungsschrift 20 44 838 und der älteren Anmeldung P 22 21 170.7 beschriebenen Uretdiongruppen aufweisenden Polyadditionsprodukte eignen sich nicht als Bindemittel für hitzhärtbare Pulverlacke, da sie die Grundvoraussetzungen hierzu, nämlich das

60 gleichzeitige Vorliegen von

a) einer unter 50°C gewährleisteten Pulverisierbarkeit,

b) eines zwischen 50 und 180°C, vorzugsweise zwischen 60 und 140°C, liegenden Erweichungs- bzw. Schmelzprodukts und

65 c) einer mindestens 10 bis 40°C über dem Erweichungs- bzw. Schmelzpunkt, vorzugsweise oberhalb 110°C, insbesondere zwischen 140 und 220°C, liegenden Härtungstemperatur

zumindest nicht gleichzeitig erfüllen.

Durch die vorliegende Erfindung wird nun die Verwendung von Uretdiongruppen aufweisenden Polyisocyanat-Polyadditionsprodukten, welche diesen Voraussetzungen genügen, als wertvolle, neue Bindemittel für hitzhärtbare Pulverlacke ermöglicht.

Bei der Herstellung der Uretdiongruppen aufweisenden Polyisocyanat-Polyadditionsprodukten, welche den obengenannten Grundvoraussetzungen für hitzhärtbare Pulverlacke genügen sollen, muß insbesondere folgenden Punkten Beachtung geschenkt werden:

1. Ihr Durchschnittsmolekulargewicht muß innerhalb eines Bereichs von 464 bis 18 000, vorzugsweise von 520 bis 6000, liegen. Das Durchschnittsmolekulargewicht kann sowohl durch das Molekulargewicht der eingesetzten Ausgangsverbindungen als auch durch die Wahl des Äquivalentverhältnisses von gegenüber Isocyanatgruppen reaktionsfähigen Gruppen zu Isocyanatgruppen nach einfacher, an sich bekannter stöchiometrischer Rechnung eingestellt werden.

2. Ihr Gehalt an Uretdiongruppen $-N-(CO_2)-N-$ muß innerhalb eines Bereichs von 0,6 bis 25, vorzugsweise 2 bis 24 Gew.-% liegen. Dieser Gehalt an Uretdiongruppen kann sowohl durch die Konzentration an einer Uretdiongruppe aufweisenden Polyisocyanaten in der Gesamt-Polyisocyanatkomponente als auch durch das Molekulargewicht der Ausgangskomponenten als auch das Äquivalentverhältnis von gegenüber Isocyanatgruppen reaktionsfähigen Gruppen: Isocyanatgruppen stöchiometrisch berechnet und eingestellt werden.

3. Sie müssen einen Verzweigungsgrad aufweisen, der einer mittleren Funktionalität der reaktiven Endgruppen in den fertigen Bindemitteln von 2,05 bis 10, vorzugsweise 2,1 bis 5, entspricht. Diese Funktionalität bezieht sich auf die in den Polyisocyanat-Polyadditionsprodukten vorliegenden, endständigen, gegenüber Uretdiongruppen reaktionsfähigen Gruppen wie insbesondere Hydroxyl-, Amino-, Carboxyl- oder Sulfhydrylgruppen. Die primäre Aminogruppe ist hierbei als monofunktionelle Gruppe anzusehen. Die mittlere Funktionalität läßt sich aus experimentell bestimmmbaren analytischen Daten einfach gemäß folgender Formel errechnen:

$$F_m = \frac{\bar{M} \times C}{100 \times \bar{A}}$$

Dabei bedeutet

\bar{M} = Durchschnittsmolekulargewicht (osmotisch bestimmbar)

C = Konzentration der funktionellen Gruppen in Gewichtsprozent (OH- bzw. NH₂- bzw. COOH-Gruppen)

\bar{A} = Äquivalentgewicht der funktionellen Gruppe.

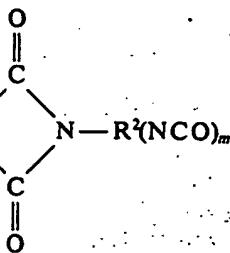
Der erforderliche Verzweigungsgrad dann durch Mitverwendung von höher als difunktionellen Polyisocyanaten und/oder durch Mitverwendung von im Sinne der Isocyanat-Polyadditionsreaktion höher als difunktionellen Verbindungen mit gegenüber Isocyanatgruppen reaktionsfähigen Gruppen erreicht werden.

Für den Fall, daß die Polyisocyanat-Polyadditionsprodukte verschiedene endständige funktionelle Gruppen, wie z. B. Hydroxyl-, Amino- und/oder Carboxylgruppen vorliegen, ergibt sich ihre mittlere Funktionalität aus der Summe der Einzelwerte der mittleren Funktionalitäten gemäß

$$F = F_m(OH) + F_m(NH_2) + F_m(COOH)$$

Die mittleren Funktionalitäten der Polyisocyanat-Polyadditionsprodukte bezüglich ihrer endständigen funktionellen Gruppen, dies bedeutet insbesondere bezüglich ihrer endständigen Hydroxyl-, Amino- und/oder Carboxylgruppen kann überraschend hoch gewählt werden, ohne daß hierdurch vorzeitige Vernetzungsreaktionen hervorgerufen werden. Bei einem Molekulargewicht von 2500 bis 3500 kann ohne weiteres eine mittlere Funktionalität von ca. 9 eingestellt werden. Besonders bevorzugt sind Polyisocyanat-Polyadditionsprodukte mit einem Durchschnittsmolekulargewicht von 1100 bis 3000 und einer mittleren Funktionalität bezüglich der endständigen funktionellen Gruppen von 3,8 bis 4,5. Polyisocyanat-Polyadditionsprodukte mit einem durchschnittlichen Molekulargewicht von etwa 8000 bis 18000 sind jedoch ebenfalls als Bindemittel für Pulverlacke geeignet. Diese höhermolekularen Bindemittel weisen vorzugsweise mittlere Funktionalitäten von 2,05 bis 2,14 auf. Die jeweils angestrebte mittlere Funktionalität der Polyisocyanat-Polyadditionsprodukte kann auf einfache Weise eingestellt werden durch Mitverwendung von höherfunktionellen Ausgangsverbindungen, d. h. höher als difunktionelle Polyisocyanate und/oder im Sinne der Isocyanatpolyadditionsreaktion höher als difunktionellen gegenüber Isocyanatgruppen reaktionsfähigen Gruppen aufweisende Verbindungen, bei ihrer Herstellung. Die verzweigend wirkenden Reaktionskomponenten werden vorzugsweise in Mengenverhältnissen von 5 bis 70 Mol-% bezogen auf die Summe aller an der Isocyanatpolyadditionsreaktion beteiligten Verbindungen eingesetzt.

Zur Herstellung der Polyisocyanat-Polyadditionsprodukte geeignete eine Uretdiongruppen aufweisende Polyisocyanate sind beispielsweise solche der allgemeinen Formel



in welcher

15 n und m für gleiche oder verschiedene ganze Zahlen von 1 bis 3, vorzugsweise 1, stehen, und
 R^1 und R^2 gleiche oder verschiedene ($n+1$)- bzw. ($m+1$)-wertige $\text{C}_2\text{-C}_{20}$ -Alkyl-, $\text{C}_2\text{-C}_{20}$ -Alkenyl-, $\text{C}_3\text{-C}_{15}$ -Cycloalkyl-, $\text{C}_7\text{-C}_{15}$ -Araalkyl- oder $\text{C}_6\text{-C}_{15}$ -Arylreste darstellen, welche durch Sauerstoff-, Stickstoff- oder Schwefel-haltige Reste unterbrochen oder substituiert bzw. durch Halogenatome substituiert sein können.

20 Bevorzugt sind Polyisocyanate der obigen allgemeinen Formel, in welchen n und m jeweils für 1 und die Reste R^1 und R^2 für Kohlenwasserstoffreste stehen.

Beispiele für eine Uretdiongruppe aufweisende Polyisocyanate sind $\text{N},\text{N}'\text{-Bis-(5-isocyanato-1,3,3-trimethylcyclohexylmethyl)-uretdion}$, $\text{N},\text{N}'\text{-Bis-(6-isocyanato-n-hexyl)-uretdion}$, $\text{N},\text{N}'\text{-Bis-(6-isocyanato-5,5,3-trimethylhexyl)-uretdion}$, $\text{N},\text{N}'\text{-Bis-(6-isocyanato-3,3,5-trimethylhexyl)-uretdion}$, $\text{N},\text{N}'\text{-Bis-(4-methyl-3-isocyanato-phenyl)-uretdion}$, $\text{N},\text{N}'\text{-Bis-[4-(4-isocyanatophenyl-methyl)-phenyl]-uretdion}$, usw. Prinzipiell können alle beliebigen durch die an sich bekannte Dimerisierung (z. B. Deutsche Offenlegungsschriften 16 70 720 und 19 34 763) der ebenfalls bekannten Polyisocyanate zugänglichen, eine Uretdiongruppe aufweisenden Polyisocyanate eingesetzt werden.

30 Gewünschtenfalls gelangen bei der Herstellung der Polyisocyanat-Polyadditionsprodukte Mischungen der eine Uretdiongruppe aufweisenden Polyisocyanate mit Uretdiongruppen-freien Polyisocyanaten zum Einsatz. Beispiele derartiger Uretdiongruppen-freien Polyisocyanate, wie sie auch zur Herstellung der eine Uretdiongruppe aufweisenden Polyisocyanate eingesetzt werden, sind insbesondere solche der allgemeinen Formel

35 $\text{R}^1(\text{NCO})_n + 1$

35 wobei R^1 und n die bereits oben genannte Bedeutung haben.

Typische Beispiele geeigneter Polyisocyanate sind 1,4-Tetramethylendiisocyanat, 1,5-Pentamethylendiisocyanat, 1,6-Hexamethylendiisocyanat, 2,2,4- und 2,4,4-Trimethyl-1,6-diisocyanatohexan, 1,11-Undecamethylendiisocyanat, 1,12-Dodecamethylendiisocyanat, 1,2-Diisocyanatomethylcyclobutan, 1,4-Diisocyanatocyclohexan, Dicyclohexyldiisocyanat, Dicyclohexylmethan-4,4'-diisocyanat, p- und m-Xylylenediisocyanat, 1-Methyl-2,4-diisocyanato-cyclohexan, 1-Methyl-2,6-diisocyanatocyclohexan, 3-Isocyanatomethyl-3,5,5-trimethyl-cyclohexylisocyanat (= Isophorondiisocyanat), α,ω -Diisocyanatocapronsäureester-mit 1 bis 8 C-Atomen im Alkoholrest, Toluylens-2,4- und -2,6-diisocyanat, Diphenyl-4,4'-diisocyanat, gegebenenfalls substituiertes Diisocyanato-di-phenylmethan und höhere Homologe, Naphthylen-1,5-diisocyanat, Di-(4-isocyanatophenyl)-oxid, Di-(4-isocyanatophenyl)-sulfid, 2-Trichlormethyl-4,6-diisocyanato-s-triazin, Triphenylmethan-4,4',4''-triisocyanat, perchlorierte Arylpolyisocyanate, wie sie z. B. in der Deutschen Auslegeschrift 11 57 601 beschrieben werden, Carbodiimidgruppen aufweisende Polyisocyanate, wie sie in der Deutschen Patentschrift 10 92 007 beschrieben werden, Diisocyanate, wie sie in der US-Patentschrift 34 92 330 beschrieben werden, Allophanatgruppen aufweisende Polyisocyanate, wie sie z. B. in der Britischen Patentschrift 9 94 890, der Belgischen Patentschrift 7 61 626 und der veröffentlichten Holländischen Patentanmeldung 71 02 524 beschrieben werden, Isocyanuratgruppen aufweisende Polyisocyanate, wie sie z. B. in den Deutschen Patentschriften 10 22 789, 12 22 067 und 10 27 394 sowie in den Deutschen Offenlegungsschriften 19 29 034 und 20 04 048 beschrieben werden, Urethangruppen aufweisende Polyisocyanate, wie sie z. B. in der Belgischen Patentschrift 7 52 261 oder in der US-Patentschrift 33 94 164 beschrieben werden, acylierte Harnstoffgruppen aufweisende Polyisocyanate gemäß der Deutschen Patentschrift 12 30 778, Biuretgruppen aufweisende Polyisocyanate, wie sie z. B. in der Deutschen Patentschrift 11 01 394, in der Britischen Patentschrift 8 89 050 und in der Französischen Patentschrift 70 17 514 beschrieben werden, durch Telomerisationsreaktionen hergestellte Polyisocyanate, wie sie z. B. in der Belgischen Patentschrift 7 23 640 beschrieben werden, Estergruppen aufweisende Polyisocyanate, wie sie z. B. in den Britischen Patentschriften 9 56 474 und 10 72 956, in der US-Patentschrift 35 67 763 und in der Deutschen Patentschrift 12 31 688 genannt werden, Umsetzungsprodukte der obengenannten Isocyanate mit Acetalen gemäß der Deutschen Patentschrift 10 72 385.

65 Es ist auch möglich, die bei der technischen Isocyanatherstellung anfallenden Isocyanatgruppen aufweisenden Destillationsrückstände, gegebenenfalls gelöst in einem oder mehreren der vorgenannten Polyisocyanate, einzusetzen. Ferner ist es möglich, beliebige Mischungen der vorgenannten Polyisocyanate zu verwenden. Es ist ferner möglich, hierbei kleine Mengen (1 bis 15 Gew.-%, bezogen auf Endprodukt) an Monoisocyanaten, wie z. B. Methylisocyanat, Ethylisocyanat, Methoxymethylisocyanat, Stearylisocyanat, Cyclohexylisocyanat, Phenylisocyanat, Methoxymethylisocyanat, ungesättigte Isocyanate, wie Methacrylsäure- β -isocyanatoethylester mitzuverwenden.

Bevorzugte Vertreter sind Hexamethylendiisocyanat, 3,3,5-Trimethyl-5-isocyanatomethyl-cyclohexyl-isocyanat, 2,4-Diisocyanato-toluol, 2,6-Diisocyanato-toluol, 4,4'-Diisocyanato-diphenylmethan oder 1,5-Diisocyanato-naphthalin.

Die bei der Herstellung der Polyisocyanat-Polyadditionsprodukte zum Einsatz gelangende Polyisocyanatkomponente enthält im allgemeinen 20 bis 100, vorzugsweise 50 bis 100, Mol-% an einer Uretdiongruppe aufweisenden Polyisocyanaten. 5

Reaktionspartner der Polyisocyanate sind alle beliebigen, in der Polyurethanchemie an sich bekannten Verbindungen mit gegenüber Isocyanatgruppen reaktionsfähigen Gruppen des Molekulargewichtsbereichs 42 bis 8500, vorzugsweise 62 bis 3500. Geeignet sind besonders beliebige organische Verbindungen des genannten Molekulargewichtsbereichs, welche freie, mit Isocyanatgruppen reaktionsfähige Gruppen, wie Hydroxy-, Amino-, Carboxyl- oder Mercaptogruppen aufweisen. Bevorzugt werden Verbindungen, welche freie Hydroxyl- und/oder Aminogruppen aufweisen. 10

Beispiele geeigneter Reaktionspartner für die Polyisocyanatkomponente sind

1. Polyole mit einem unter 250 liegenden Molekulargewicht, wie z. B. Ethylenglykol, 1,3-Propandiol, 1,2-Propandiol, Tetramethylenglykol, Hexamethylenglykol, Octamethylenglykol, Glycerin, Trimethylolpropan, Pentaerythrit. 15
2. Aminalkohole mit einem unter 250 liegenden Molekulargewicht, wie Ethanolamin, Diethanolamin, Triethanolamin, 3-Aminopropanol-tris-propanolamin. 20
3. Polyamine mit einem unter 250 liegenden Molekulargewicht wie z. B. Ethylenediamin, Trimethylendiamin, Tetramethylendiamin, Hexamethylendiamin, 3-Aminomethyl-3,5,5-trimethylcyclohexylamin (= Isophorondiamin), 1,4-Diamino-benzol, 2,4-Diamino-toluol, 2,6-Diamino-toluol, 4,4'-Diaminodiphenylmethan. 25
4. Freie Hydroxylgruppen aufweisende Polyester des Molekulargewichtsbereichs 250 bis 8500, vorzugsweise 600 bis 3500, wie sie in an sich bekannter Weise durch Umsetzung überschüssiger Mengen der oben beispielhaft genannten Polyole mit Polycarbonsäuren, insbesondere Dicarbonsäuren, wie z. B. Bernsteinsäure, Adipinsäure, Korksäure, Azelainsäure, Sebacinsäure, Phthalsäure, Isophthalsäure, Tetrahydrophthalsäure, Hexahydrophthalsäure, Tetrachlorphthalsäure, Maleinsäure, Fumarsäure, dimere oder trimere ungesättigte Fettsäuren zugänglich sind. Anstelle der freien Säuren können gegebenenfalls bei der Herstellung der Polyester auch Säurehydride, wie Phthalsäureanhydrid, Tetrahydrophthalsäureanhydrid, Hexahydrophthalsäureanhydrid, Maleinsäureanhydrid usw. eingesetzt werden. Die mittlere Funktionalität der Polyesterpolyole errechnet sich auf einfache Weise aus ihrem Gehalt an freien Hydroxylgruppen und ihrem osmotisch bestimmmbaren Molekulargewicht. 30
5. Freie Hydroxylgruppen aufweisende Polyester des Molekulargewichtsbereichs 250 bis 8500, vorzugsweise 600 bis 3500, wie sie in an sich bekannter Weise durch Alkoxylierung von geeigneten Startermolekülen, wie z. B. Wasser, den obengenannten Polyolen, Aminoalkoholen, oder Polyaminen mit Alkylenoxiden, wie Ethylenoxid, Propylenoxid, Styroloid, Tetrahydrofuran, Epichlorhydrin zugänglich sind. Auch durch Vinylpolymerisate modifizierte Polyether, wie sie z. B. durch Polymerisation von Styrol oder Acrylnitril in Gegenwart von Polyethern entstehen (US-Patentschriften 33 83 351, 33 04 273, 35 23 093, 31 10 695, Deutsche Patentschrift 11 52 536) sind für die erfindungsgemäße Verwendung geeignet. 35

Außer diesen hierbei beispielhaft ausgeführten Verbindungen mit gegenüber Isocyanatgruppen reaktionsfähigen Gruppen sind auch z. B. die in der Polyurethanchemie an sich bekannten Polythioether, Polyacetale, Polycarbonate, Polyepoxide, Polyesteramide oder Polyurethane des Molekulargewichtsbereichs 250 bis 8500, vorzugsweise 600 bis 3500, welche gegenüber Isocyanatgruppen reaktionsfähige Gruppen, insbesondere Hydroxylgruppen aufweisen, geeignet. 40

Weiterhin geeignet sind z. B. Mischpolymerisate aus olefinischen Monomeren, welche mindestens zum Teil gegenüber Isocyanatgruppen reaktionsfähige Gruppen aufweisen, d. h. Mischpolymerisate aus beispielsweise Styrol, Butadien, Acrylnitril, Acryl- und/oder Methacrylsäure, Allylester, Vinylacetat, Vinylchlorid und/oder Vinylidenchlorid mit Acrylsäure, Methacrylsäure, Maleinsäure, Methacrylsäure- und Acrylsäure- β -hydroxy-alkylester. 45

Außer den vorgenannten im Sinne der Polyisocyanat-Polyadditionsreaktion polyfunktionellen Verbindungen können auch im Sinne der Isocyanat-Polyadditionsreaktion monofunktionelle Verbindungen in Anteilen von vorzugsweise 0 bis 20 Mol-%, bezogen auf die Gesamtheit der eingesetzten Komponenten, mitverwendet werden. Beispiele derartiger monofunktioneller Verbindungen sind Alkylmonoisocyanate, wie Hexylisocyanat, Stearylisocyanat, Arylisocyanate, wie Phenylisocyanat, α -Isocyanatonaphthalin oder monofunktionelle Alkohole, wie z. B. Methanol, Ethanol oder Stearylalkohol. 50

Bei Verwendung von im wesentlichen difunktionellen Komponenten erfolgt die Erhöhung der mittleren Funktionalität der Bindemittel vorzugsweise durch Mitverwendung von 5 bis 50 Mol-% an Glycerin, Trimethylolpropan, deren Alkoxylierungsprodukte, oxethyliertem oder propoxyliertem Pentaerythrit, bezogen auf die Summe aller zur Polyaddition befähigten Ausgangsverbindungen. 55

Die Polyisocyanat-Polyadditionsprodukte werden somit unter Verwendung von einer Uretdiongruppe aufweisenden Polyisocyanaten bzw. deren Gemischen mit Uretdiongruppen-freien Polyisocyanaten und den oben beispielhaft erwähnten Verbindungen mit gegenüber Isocyanatgruppen reaktionsfähigen Gruppen bzw. deren Gemischen hergestellt. 60

Dabei ist ferner das Äquivalentverhältnis zwischen gegenüber Isocyanatgruppen reaktionsfähigen Gruppen und Isocyanatgruppen zu beachten, welches zwischen 1,07 : 1 und 2,5 : 1, vorzugsweise zwischen 1,16 : 1 und 2 : 1, liegen soll, wodurch Durchschnittsmolekulargewichte und Konzentration der Endgruppen gesteuert wird. Die Menge der zum Einsatz gelangenden einer Uretdiongruppe aufweisenden Polyisocyanate soll 5 bis 55, vorzugsweise 65

weise 8 bis 45, Mol-%, bezogen auf die Summe aller eingesetzten Reaktionspartner, betragen. Durch geeignete Auswahl der genannten Parameter soll ferner dafür Sorge getragen werden, daß in den Polyisocyanat-Polyadditionsprodukten die Uretdiogruppen in Mengen von 0,6 bis 25, vorzugsweise von 2 bis 24, Gew.-% vorliegen.

Die Polyisocyanat-Polyadditionsprodukte können in Lösung und in Substanz in Gegenwart oder in Abwesenheit von Katalysatoren bei Temperaturen von 0 bis 150°C, vorzugsweise 15 bis 120°C hergestellt werden.

Geeignete Lösungsmittel sind gegenüber Isocyanaten und Isocyanatgruppen enthaltenden Prepolymeren und den für die Umsetzung verwendeten Zerewitinoff-aktiven Gruppen inert, wie z. B. Benzol, Toluol, Xylo, Chlorbenzol, Dichlorbenzol, Ethyl-, Butylacetat, Methyl- und Ethylglykoletheracetat, gegebenenfalls Aceton, Cyclohexanon, Methylethylketon, Dimethylformamid.

Gegebenenfalls kann die Reaktion in Gegenwart eines oder mehrerer, die Isocyanatpolyadditionsreaktion beschleunigender Katalysatoren, bevorzugt tertiäre Amine, wie Triethylamin, Pyridin, Methylpyridin, N,N-Dimethylbenzylamin, N,N-Dimethylaminocyclohexan, N,N'-Dimethylpiperazin, N,N'-Endoethylenpiperazin, Amidine, wie 1,5-Diazabicyclo-(0,4,5)-undecen-(5) oder Metallsalze, wie Eisen(III)chlorid, Zinkchlorid, Zinn(II)-2-ethylcaproat, Dibutylzinn(IV)-dilaurat, Molybdänglykolat und Zink-2-ethylcaproat durchgeführt werden.

In einer besonderen Ausführungsform werden die eine Uretdiogruppe aufweisenden Polyisocyanate zunächst mit überschüssigem Diol der oben unter 1) beispielhaft genannten Art in das entsprechende eine Uretdiogruppe aufweisende Polyoxy überführt, welches dann mit weiteren Uretdiogruppen-haltigen und/oder Uretdiogruppen-freien Polyisocyanaten sowie weiteren Verbindungen mit gegenüber Isocyanatgruppen reaktionsfähigen Gruppen zum Endprodukt umgesetzt wird. Vorzugsweise wird bei dieser Ausführungsform ein eine Uretdiogruppe aufweisendes Diisocyanat mit einem Diol zum entsprechenden eine Uretdiogruppe aufweisenden Diol umsetzt, welches dann als Kettenverlängerer mit höhermolekularen NCO-Prepolymeren zur Reaktion gebracht wird, wie sie beispielsweise durch Umsetzung der oben unter 4) und 5) genannten Polyester bzw. Polyether mit überschüssigem Polyisocyanat erhalten werden.

Die Polyisocyanat-Polyadditionsprodukte weisen Erweichungs- bzw. Schmelzpunkte von 50 bis 180, im allgemeinen zwischen 60 bis 120°C auf. Sie können unter Einbrennbedingungen bei 90 bis 300°C, vorzugsweise bei 120 bis 230°C, allein oder in Mischung mit anderen Zerewitinoff-aktiven Wasserstoffatome aufweisende Verbindungen, beispielsweise der oben unter 1) bis 5) genannten Art verwendet werden.

Es ist überraschend, daß trotz der bekannten Instabilität der Uretdiogruppen selbst bei längerer Behandlung der Polyisocyanat-Polyadditionsprodukte bei 110°C trotz Anwesenheit von überschüssigen, mit Uretdiogruppen reaktiven Gruppen die Uretdiogruppen nicht nennenswert geöffnet werden, sondern daß die Polyadditionsprodukte lagerstabil sind und auch unter Extrusionsbedingungen nicht vernetzen, wohl aber bereits bei wenig höheren Temperaturen zu hochwertigen Kunststoffen aushärten.

Die Polyisocyanat-Polyadditionsprodukte können vor der Anwendung auf übliche Weise mit den bekannten Farbstoffen, Pigmenten, Füllstoffen, anderen Harzen, Aushärtungskatalysatoren, Hilfsmitteln, z. B. zur Verlaufsverbesserung, UV-Absorbern, Mattierungsmitteln usw. gemischt werden.

Die durch die vorliegende Erfindung erzielten Vorteile sind insbesondere:

- a) Es werden pulverförmige Bindemittel für Lacke bereitgestellt, die unter den Einbrennbedingungen vernetzen, ohne dabei Isocyanat-Blockierungsmittel abzuspalten.
- 40 b) Die Beschichtung von Metallgegenständen wird im Vergleich zu pulverförmigen nicht vernetzungsfähigen Überzugsmitteln wesentlich verbessert. Polymerisate, wie z. B. Polyvinylchlorid, Polyethylen, Polyamide oder Ethylen-Vinylacetat-Copolymerisate, die auf den Metallgegenstand aufgebracht werden und nach dem Schmelzen eine Schutzschicht bilden, sind unvernetzt und deshalb wenig chemikalienbeständig und bewirken oft keinen ausreichenden Korrosionsschutz. Sie besitzen eine sehr geringe Oberflächenhärte und entsprechen auch im Hinblick auf Aussehen, Glanz und Verlauf nicht den Erfordernissen eines Lacküberzugs. Diese Nachteile werden durch die erfundungsgemäßen Uretdiogruppen enthaltenden Polyurethanpulver vermieden.
- 45 c) Auch gegenüber der Lackierung von Metalloberflächen mit pulvigen Polyepoxiden, die als Vernetzungsmittel eine reaktive Verbindung, wie Dicyandiamid, Bortrifluorid-Derivate oder Carbonsäureanhydrid enthalten, ergeben sich nennenswerte Vorteile. Mit Epoxiden hergestellte Überzüge besitzen zwar günstige lacktechnische Eigenschaften, eignen sich aber nicht für eine Außenanwendung, da sie nicht licht- und wetterbeständig sind. Bei der Einwirkung von UV-Licht erleiden derartige Lackschichten schnell Glanzverlust und Kreidung. Uretdiogruppen enthaltende Polyurethane insbesondere auf der Grundlage von dimeren Hexamethylendiisocyanat und dimerem 3-Isocyanatomethyl-3,5,5-trimethylcyclohexylisocyanat (Isophorondiisocyanat) besitzen hervorragende Lichtechnik und zeigen hohe Wetterbeständigkeit.
- 50 d) Der Erweichungspunkt der Isocyanat-Polyadditionsprodukte kann vorteilhafterweise so niedrig eingestellt werden, daß das Pulver auf einer geheizten Mischschnecke pigmentiert werden kann, ohne daß Vernetzung eintritt. Das gegebenenfalls pigmentierte pulverförmige Bindemittel kann ferner nach dem Auftragen auf den zu lackierenden Gegenstand bei der nachfolgenden thermischen Behandlung zu einem Überzug mit gleichmäßigem Verlauf verschmelzen und erst danach tritt vollständige Vernetzung ein. Der Erweichungspunkt des Bindemittels kann ferner vorteilhafterweise andererseits ausreichend hoch eingestellt werden, so daß es — gegebenenfalls bereits pigmentiert — zu einem nicht klumpenden, frei fließenden Pulver mit einer Teilchengröße von ca. 20 bis 120 µm vermahlen werden kann. Bei Zweikomponenten-Systemen können der Erweichungspunkt des Bindemittels sowie der Vernetzungsgrad und die Härte des gehärteten Lackes besonders einfach durch entsprechende Wahl und Konzentration der Zweikomponente (vorzugsweise verzweigter pulviger Hydroxylpolyester) eingestellt werden.

Die Isocyanat-Polyadditionsprodukte stellen entweder Einkomponenten-Reaktivharze oder — insbesondere

die höhermolekularen Uretdiongruppen enthaltenden Polyadditionsprodukte — nach Zusatz niedermolekularer pulvriger Triole, Triamide, Biurete usw. Mehrkomponenten-Reaktivharze dar. Sie können gegebenenfalls oberhalb ihres Erweichungspunktes mit Pigmenten, Verlaufmitteln, Weichmachern, Füllstoffen, Katalysatoren und anderen Lackhilfsstoffen homogenisiert werden. Das mit diesen Zusätzen versehene Reaktivharz auf die erforderliche Korgröße vermahlen und gesiebt.

Zur Applikation des Pulverharzes kann eine mit komprimierter Luft betriebene Spritzpistole verwendet werden, oder aber die Teilchen werden elektrostatisch aufgesprührt. Die Beschichtung auf dem Gegenstand wird dann durch Erwärmen oberhalb 130°C ausgehärtet. Man kann auch so verfahren, daß man den Gegenstand über 130°C, z. B. auf 250°C erwärmt und mit dem Pulverharz in einem Wirbelbett beschichtet.

Mit Hilfe der erfundungsgemäß zu verwendenden Bindemittel können verschiedenartige Beschichtungen erhalten werden, z. B. glänzende, halbmatte und matte Lacküberzüge, vornehmlich auf Metallen.

Die Erfindung wird durch die folgenden Beispiele näher erläutert. Wenn nichts anderes vermerkt ist, sind die genannten Teile Gewichtsteile. Die angegebenen Molekulargewichte wurden osmotisch bestimmt.

Beispiel 1

a) 53,7 Teile eines verzweigten Polyesters vom Durchschnittsmolekulargewicht 1600 aus Adipinsäure, Phthalsäure, Propandiol-(1,2) und Trimethylolpropan mit einer OH-Zahl von 165 der mittleren Funktionalität 4,9 und 50,15 Teile Trimethylolpropan werden unter Feuchtigkeitsausschluß bei 40°C mit der durch Umsetzen von 12 Teilen 2-Ethylhexandiol-(1,3) mit 66,3 Teilen einer Mischung aus 80 Teilen 2,4- und 20 Teilen 2,6-Tolylendiisocyanat bei gleicher Temperatur erhaltenen Produktmischung gemischt. Die Temperatur wird langsam gesteigert und dan 40 Minuten bei 110°C gehürt. Danach ist kein freies NCO mehr vorhanden. Es werden bei der gleichen Temperatur 17,4 Teile eines aus 2 Molekülen Tolylendiisocyanat aufgebauten Uretdiondiisocyanats mit einem Gehalt an freien Isocyanatgruppen von 24,0% untergebracht und, bis kein freies Isocyanat mehr nahezuweisen ist, behandelt (30 Minuten). Es wird nach dem Abkühlen ein springhartes, bei etwa 105°C schmelzendes, fast farbloses Harz erhalten.

Mittlere OH-Funktionalität des Bindemittels:	8,97	15
Durchschnittsmolekulargewicht des Umsetzungsproduktes:	3100	16
Gehalt des Bindemittels an Uretdiongruppen:	2,12 Gew.-%	17
Hydroxylgehalt des Bindemittels:	4,9 Gew.-%	18

b) 300 Teile des nach a) erhaltenen Harzes werden zerkleinert und mit 150 Teilen Titandioxid (Rutiltype) in einem Extruder während 1 Minute bei 115°C gemischt. Die erstarrte, pigmentierte Schmelze wird zerkleinert, gemahlen und durch Sieben von Teilchen mit einem Korndurchmesser von mehr als 80 µm befreit. Die gesiebten Teilchen werden nach dem elektrostatischen Pulversprühverfahren unter Anlegen einer Spannung von 50 kV auf fettfreie Probebleche aufgesprührt, die nach 30minütigem Einbrennen bei 120°C mit einem sehr harten, vernetzten Film überzogen sind.

Beispiel 2

a) 32,6 Teile Tolylendiisocyanat (80% 2,4-Isomeres), 34,8 Teile eines linearen Polyesters aus Adipinsäure und Butandiol mit einer OH-Zahl von ca. 50 und einem Durchschnittsmolekulargewicht von 2240 und 2,6 Teile 2,2-Dimethylpropandiol werden bei Raumtemperatur unter Feuchtigkeitsausschluß gemischt und 2 Stunden auf 70°C erhitzt. Es wird eine klare, gelb gefärbte Flüssigkeit mit einem NCO-Gehalt von 16,9% erhalten, die bei Lagerung nach 2 Tagen wachsartig wird.

b) Das nach a) erhaltene Produkt wird zusammen mit 3,53 Teilen Trimethylolpropan und 18,1 Teilen 2,2-Dimethylpropandiol 45 Minuten auf 80°C und 45 Minuten auf 110°C erhitzt. Danach ist kein freies Isocyanat mehr nahezuweisen. Nach Zugabe von 14 Teilen des Uretdiondiisocyanats aus 2 Molekülen Tolylendiisocyanat wird die Schmelze 30 Minuten bei 110°C gehalten. Das abgekühlte Harz ist springhart und schmilzt bei ca. 95°C.

Mittlere OH-Funktionalität des Bindemittels:	2,22	40
Durchschnittsmolekulargewicht des Umsetzungsproduktes:	4900	41
Gehalt des Bindemittels an Uretdiongruppen:	3,22 Gew.-%	42
Hydroxylgehalt des Bindemittels:	0,77 Gew.-%	43

c) Harz b) kann als Pulver aufgetragen in 60 Minuten bei 160°C zu einem gut verlaufenen, hochglänzenden, elastischen, harten Film vernetzt werden.

d) 10 Teile des Harzes b) werden mit 0,33 Teilen eines verzweigten Polyesters aus Phthalsäure und Trimethylolpropan mit einem Gehalt von ca. 8% freien Hydroxylgruppen bei 120°C in der Schmelze gemischt und nach dem Abkühlen pulverisiert. Das auf Prüfbleche aufgesprühte Pulver ergibt nach 30minütigem Einbrennen bei 160°C hochglänzende Filme.

Beispiel 3

a) 92,6 Teile Tolylendiisocyanat (80% 2,4-Isomeres), 115 Teile Polypropylenglykol (OH-Gehalt 3,4%) und 1,29 Teile Wasser werden 2 Stunden bei 70°C gehürt, dabei sinkt der Gehalt an freien Isocyanatgruppen auf 14%.

5 b) Das nach a) erhaltene Produkt wird zusammen mit 13,75 Teilen Trimethylolpropan und 38,2 Teilen 2,2-Dimethylpropandiol 45 Minuten auf 80°C und 1 Stunde auf 110°C erhitzt. Dann werden 26,33 Teile des Uretdiondiisocyanats aus 2 Molekülen Toluylendiisocyanat eingerührt und weitere 30 Minuten bei 110°C belassen. Es wird ein bei Raumtemperatur hartes, bei ca. 96°C schmelzendes Harz erhalten, das nach Einbrennen bei 160°C während 30 Minuten einen hochglänzenden, elastischen Überzug ergibt.

10 Durchschnittsmolekulargewicht des Bindemittels:	3820
Mittlere OH-Funktionalität des Bindemittels:	2,48
Gehalt des Bindemittels an Uretdiongruppen:	2,21 Gew.-%
Hydroxylgehalt des Bindemittels:	1,1 Gew.-%

Beispiel 4

15 0,61 Teile N-Methyldiethanolamin, 49,4 Teile des im Beispiel 3 beschriebenen Polypropylenglykols, 0,55 Teile Wasser und 38,96 Teile Toluylendiisocyanat (80%, 2,4-Isomeres) werden 2 Stunden auf 60°C erhitzt. Danach werden 3,53 Teile Trimethylolpropan, 17,5 Teile 2,2-Dimethylpropandiol, gelöst in 10 Volumen-Teilen Essigsäureethylester und 0,31 Teile Eisessig zugegeben und 2 Stunden bei 80°C gerührt. Anschließend wird zusammen mit 11,22 Teilen des Uretdiondiisocyanats aus 2 Molekülen Toluylendiisocyanat innerhalb von 15 Minuten auf 110°C erhitzt und bei dieser Temperatur im Wasserstrahlvakuum 25 Minuten behandelt. Es wird ein bei ca. 84°C schmelzendes Harz erhalten, das durch Einbrennen bei 160°C während 30 Minuten (oder länger bei höheren Schichtdicken) elastische, harte, glänzende, vernetzte Überzüge ergibt.

20 Durchschnittsmolekulargewicht des Bindemittels:	4300
Mittlere OH-Funktionalität des Bindemittels:	2,54
Gehalt des Bindemittels an Uretdiongruppen:	2,23 Gew.-%
Hydroxylgehalt des Bindemittels:	1,0 Gew.-%

Beispiel 5

30 38,1 Teile Toluylendiisocyanat (80% 2,4-Isomeres), 31,1 Teile des in Beispiel 3 beschriebenen Polypropylenglykols, 2,0 Teile 2,2-Dimethylpropandiol und 0,3 Teile Wasser werden 2 Stunden bei 60 bis 70°C gerührt. Es entsteht eine klare, bei Raumtemperatur mittelviskose Flüssigkeit mit einem NCO-Gehalt von 17,85%. Nach Zugabe von 26,85 Teilen 2,2-Dimethylpropandiol und 0,82 Teilen 3,3,5-Trimethyl-5-aminomethyl-cyclohexylamin wird 85 Minuten auf 80°C und 30 Minuten auf 110°C erhitzt. Nach Umsetzung mit 11,22 Teilen des Uretdiondiisocyanats aus 2 Molekülen Toluylendiisocyanat während 20 Minuten bei 110 bis 115°C wird ein bei 110°C schmelzendes farbloses Harz erhalten, das durch 30minütiges Einbrennen bei 160°C zu einem vernetzten Überzug gehärtet werden kann.

40 Durchschnittsmolekulargewicht des Bindemittels:	5700
Mittlere OH-Funktionalität des Bindemittels:	2,17
Gehalt des Bindemittels an Uretdiongruppen:	2,14 Gew.-%
Hydroxylgehalt des Bindemittels:	0,65 Gew.-%

Beispiel 6

45 20 Teile des in Beispiel 1a) beschriebenen verzweigten Polyesters, 53,75 Teile eines linearen Polyesters aus Phthalsäure und Ethylenglykol mit einer OH-Zahl von 55 und 25 Teile eines verzweigten Polyesters aus Phthalsäure, Trimethylolpropan, Butandiol-(1,3) und 2,2-Bis-(4-hydroxycyclohexyl)-propan mit einer OH-Zahl von 66 werden bei 120°C und 12 mm Hg von Spuren von Feuchtigkeit befreit. Nach Zugabe von 0,05 Teilen Dibutylzinn-(IV)-dilaurat und 16,66 Teilen einer entsprechend dem in der Deutschen Offenlegungsschrift 19 34 763 beschriebenen Verfahren erhaltenen Mischung aus 3,3,5-Trimethyl-5-isocyanatomethylcyclohexylisocyanat, Uretdiondiisocyanat und Triisocyanatoisocyanurat auf Basis des gleichen Diisocyanats im Gewichtsverhältnis 1 : 3 : 6 wird eine Stunde auf 100°C und 3 Stunden auf 80°C erhitzt. Danach sind keine freien Isocyanatgruppen mehr nachzuweisen. Nach 30minütigem Einbrennen des auf ein Prüfblech gesprühten Pulvers bei 160°C wird ein klarer, hochglänzender, elastischer, vernetzter Film erhalten.

55 Durchschnittsmolekulargewicht des Bindemittels:	2980
Mittlere OH-Funktionalität des Bindemittels:	2,11
Gehalt des Bindemittels an Uretdiongruppen:	0,82 Gew.-%
Hydroxylgehalt des Bindemittels:	1,2 Gew.-%

Beispiel 7

60 a) 400 Teile eines Polyesters aus Phthalsäure und Ethylenglykol (OH-Zahl 56) und 100 Teile eines elastifizierend wirkenden Polyesters aus Adipinsäure und 1,4-Butylenglykol (OH-Zahl 55) werden zunächst bei 120°C im Wasserstrahlvakuum im Verlauf von 0,5 Stunden entwässert. Nach Zugabe von 151 Teilen einer Mischung aus 43 Teilen dimerem 3,3,5-Trimethyl-5-isocyanatomethyl-cyclohexylisocyanat (=dimeres Isophorondiisocyanat), 11 Teilen trimerem und 46 Teilen monomerem 3,3,5-Trimethyl-5-isocyanatomethyl-cyclohexylisocyanat (NCO-Ge-

halt der Mischung: 27,7%) wird 10 Minuten auf 110°C gehalten. Anschließend werden 0,03 Teile des Zinn(II)-Salzes der 2-Ethylcapronsäure zugegeben. Die Temperatur wird 4 Minuten auf 112 bis 118°C gehalten. Hierauf wird das NCO-Prepolymer mit 29,6 Teilen 2,2-Dimethylpropandiol-(1,3) und 4,48 Teilen Trimethylolpropan zu einem verzweigten Uretdiiongruppen enthaltenen Polyurethan umgesetzt. Nach Zugabe der Kettenverlängerungsmittel wird die Reaktionsmischung sofort in eine Metallschale gegossen, die eine halbe Stunde auf 110°C nachgeheizt wird. OH/NCO-Äquivalentverhältnis bei der Polyaddition: 1,165. Man erhält ein springhartes, leicht pulverisierbares Uretdiiongruppen enthaltendes Polyurethan. 5

Erweichungspunkt des Bindemittels:

94 bis 101°C

Mittleres Molekulargewicht des Bindemittels:

9090

10

Mittlere OH-Funktionalität des Bindemittels:

2,14

Gehalt des Bindemittels an Uretdiiongruppen:

1,82 Gew.-%

Hydroxylgehalt des Bindemittels:

0,40 Gew.-%

b) 100 Teile des nach Beispiel 7a) erhaltenen selbstvernetzenden Polyesterharzes werden in einem zweiarmigen Mischer mit 20 Teilen Titandioxid/Rutilware vermengt und dann in einer beheizten zweiwelligen Knetschnecke während einer Verweilzeit von 20 Sekunden aufgeschmolzen. Die Temperatur in der Heizzone beträgt 95°C. Nach dem Erstarren wird die Masse in einer Schlagkreuzmühle vorzerkleinert und dann in einer Schlägerwerkzmühle gemahlen. Durch fraktioniertes Sieben werden die Partikel mit einem Durchmesser über 80 µm und unter 40 µm abgesondert, das resultierende Pulver ist gut rieselfähig. Es wurde mit Hilfe einer handelsüblichen Pulverspritzanlage elektrostatisch versprühnt und auf gut entfettete, entrostete Bleche aufgetragen. Die Partikel werden negativ aufgeladen, die angelegte Spannung beträgt 40 kV, der Förderdruck 0,8 atü. Nach dem Einbrennen während 30 Minuten bei 170°C entstehen sehr harte und glänzende und porenfreie Filme mit einer Filmdicke von etwa 165 µm. 15

Beispiel 8

a) Man verwendet das gemäß Beispiel 7a) erhaltene Uretdiiongruppen aufweisende Polyadditionsprodukt zur Herstellung von Zweikomponenten-Systemen unter Mitverwendung der nachstehend beschriebenen Polyesterkomponenten. 30

b) 208 Teile 2,2-Dimethylpropandiol-(1,3) und 268 Teile 1,1,1-Trishydroxymethylpropan werden bei 120 bis 130°C in einer Destillationsapparatur mit Rührer aufgeschmolzen. In die Schmelze trägt man 444 Teile Phthalsäureanhydrid ein. Man röhrt unter Stickstoffatmosphäre eine Stunde bei 140°C, bis sich wieder eine klare Flüssigkeit bildet. Nun gibt man noch 9 Teile (1 Gew.-%) ca. 80%ige phosphorige Säure zu. Unter Wasserabspaltung setzt eine lebhafte Reaktion ein. Die Temperatur wird gesteigert und 2 bis 3 Stunden auf 150°C gehalten. Dabei wird gut gerührt. Danach wird nach Maßgabe der Destillationsgeschwindigkeit (die Temperatur am Destillationsthermometer sollte um 100°C bleiben) innerhalb von ca. 7 Stunden bis auf 220°C weiter erwärmt. Man röhrt anschließend eine Stunde bei 220°C und lässt dann auf 150°C abkühlen und setzt schließlich die Veresterung unter verminderter Druck im Wasserstrahlvakuum fort. Innerhalb von 5 bis 7 Stunden wird die Temperatur auf 220°C erhöht und bei 220°C eine Stunde zur Beendigung der Umsetzung nachgerührt. Die Säurezahl des Produktes liegt dann bei etwa 1. Die heiße Schmelze wird auf ein Blech gegossen und stellt nach dem Abkühlen eine spröde, glasige Substanz dar, die sich leicht zerkleinern lässt. 35

Ausbeute: 95%
Hydroxylzahl: 206
Säurezahl: 1,1 40

c) 1000 Teile des nach Beispiel 7a) erhaltenen hochreaktiven, selbstvernetzenden, festen Polyesterurethanharzes werden mit 100 Teilen des nach b) erhaltenen Polyesterharzes mittels einer Schlagkreuzmühle vermischt und auf eine Korngröße von maximal 1 mm Durchmesser gebracht, dann mit 40 Teilen Titandioxid (Rutilware) in einem Mischer (System-Schleuder- und Wirbelverfahren) gut vermengt und anschließend in einer heizbaren Knetschnecke (Extruder) aufgeschmolzen. Die Verweilzeit in der Knetschnecke beträgt 20 Sekunden, die Manteltemperatur 80°C und die Austrittstemperatur 112°C. Nach dem Erstarren wird die Masse mittels einer Schlagkreuzmühle vorzerkleinert und dann in einer Schlägerwerkzmühle gemahlen. Durch fraktioniertes Sieben werden die Partikel über 80 µm und unter 40 µm Durchmesser ausgesondert, das resultierende Pulver ist gut rieselfähig, d. h. es zeigt ein füssigkeitsähnliches Verhalten. Es wird mit Hilfe einer handelsüblichen Pulverspritzanlage ("STAJET" der Firma SAMES, Grenoble) elektrostatisch versprühnt, die angelegte Spannung beträgt 40 kV, der Förderdruck 0,8 atü. Die Partikel werden negativ aufgeladen. Die Haftung auf entrosteten und gut entfetteten Blechen ist gut. Die Filmdicke beträgt nach Einbrennen während 30 Minuten bei 160°C ca. 160 µm. Die Oberfläche ist hart, elastisch und zeigt guten Verlauf. Nach ca. 900 Stunden Weatherometer-Test zeigen die Lackfilme keine Vergilbung. 50

45

55

60

65

Beispiel 9

Wie in Beispiel 8b) werden Polyester aus verschiedenen Säuren und Alkoholen hergestellt und als Vernetzungskomponente und zur Verbesserung der Fließfähigkeit dem Uretdiiongruppen enthaltenden Polyaddukt des Beispiels 7a) in Anteilen von 10 Gew.-% zugegeben. Die erhaltenen Reaktivharze bestehen aus 1000 Teilen des in Beispiel 7a) beschriebenen Uretdiiongruppen enthaltenden Polyadduktes und 100 Teilen eines Polyesters aus:

a) 444 Teilen Phthalsäure, 108 Teilen Propandiol-1,2, 59 Teilen Hexandiol-1,6 und 268 Teilen Trimethylolpropan mit einem Hydroxylgehalt von 4,7% und einer Säurezahl von 3,9.

5 b) 488 Teilen Benzoesäure, 592 Teilen Phthalsäureanhydrid, 236 Teilen Hexandiol-1,6 und 408 Teilen Pentaerythrit mit einem Hydroxylgehalt von 4,2% und einer Säurezahl von 1,9.

c) 470 Teilen 3,4-Dichlorphthalsäure, 166 Teilen Isophthalsäure, 118 Teilen Hexandiol-1,6 und 402 Teilen Trimethylolpropan mit einem Hydroxylgehalt von 7,1% und einer Säurezahl von 2,8.

d) 462 Teilen Hexahydrophthalsäureanhydrid, 68 Teilen Propandiol-1,2, 12 Teilen Hexandiol-1,6 und 402 Teilen Trimethylolpropan.

10 e) 308 Teilen Hexahydrophthalsäureanhydrid, 166 Teilen Isophthalsäure, 76 Teilen Propandiol-1,2, 33 Teilen Hexandiol-1,6 und 375 Teilen Trimethylolpropan mit 6,6% Hydroxylgehalt und einer Säurezahl von 2,0.

f) 462 Teilen Hexahydrophthalsäureanhydrid, 152 Teilen Propandiol-1,2, 268 Teilen Trimethylolpropan mit einem Hydroxylgehalt von 4,8% und einer Säurezahl von 1,5.

15 g) 296 Teilen Phthalsäureanhydrid, 332 Teilen Isophthalsäure, 402 Teilen Trimethylolpropan und 208 Teilen 2,2-Dimethylpropandiol-1,3 mit einem Hydroxylgehalt von 5,6% und einer Säurezahl von 1,9.

h) 592 Teilen Phthalsäureanhydrid, 208 Teilen 2,2-Dimethylpropandiol-1,3 und 402 Teilen Trimethylolpropan mit einem Hydroxylgehalt von 5,6% und einer Säurezahl von 3,2.

20 i) 462 Teilen Hexahydrophthalsäureanhydrid, 76 Teilen Propandiol-1,2, 240 Teilen 2,2-Bis-(4-hydroxycyclohexyl)-propan und 268 Teilen Trimethylolpropan mit einem Hydroxylgehalt von 3,8% und einer Säurezahl von 1,3.

j) 462 Teilen Hexahydrophthalsäureanhydrid, 104 Teilen 2,2-Dimethylpropandiol-1,3, 240 Teilen 2,2-Bis-(4-hydroxycyclohexyl)-propan und 268 Teilen Trimethylolpropan mit einem Hydroxylgehalt von 4,3% und einer Säurezahl von 3,2.

25 k) 462 Hexahydrophthalsäureanhydrid, 59 Teilen Hexandiol-1,6, 38 Teilen Propandiol-1,2, 240 Teilen 2,2-Bis-(4-hydroxycyclohexyl)-propan und 268 Teilen 1,1,1-Trimethylolpropan mit einem Hydroxylgehalt von 3,8% und einer Säurezahl von 2,1.

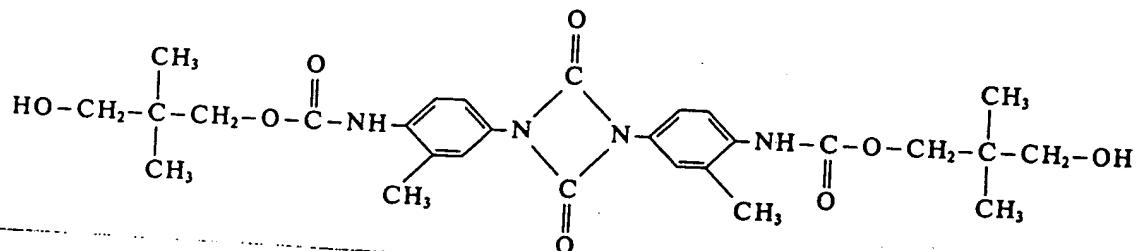
l) 444 Teilen Phthalsäureanhydrid, 90 Teilen Butandiol-1,3, 94 Teilen Hexandiol-1,6, 228 Teilen Trimethylolpropan und 43 Teilen Ethandiol (Hydroxylgehalt: 4,3%; Säurezahl: 2,7).

30 m) 444 Teilen Phthalsäureanhydrid, 90 Teilen Butandiol-1,3, 76 Teilen Propandiol-1,2, 268 Teilen Trimethylolpropan (Hydroxylgehalt: 4,6%; Säurezahl: 2,7).

Die Herstellung der Lackfilme aus den pulverförmigen Reaktivharzen erfolgt auf die gleiche Weise wie in Beispiel 8c angegeben.

Beispiel 10

400 Teile eines Polyesters aus Phthalsäure und Ethylenglykol (OH-Zahl 56), 100 Teile eines Polyesters aus Adipinsäure und 1,4-Butylenglykol (OH-Zahl 56) und 7 Teile Trimethylolpropan werden zunächst bei 120°C 0,5 Stunden entwässert. Man lässt die Temperatur auf 115°C fallen und setzt anschließend 87 Teile 1-Methylbenzol-2,4-diisocyanat zu. Nach 20 Minuten werden dem erhaltenen dünnflüssigen, NCO-Polymeren bei 115°C 143,5 Teile des pulvigen α,ω -Dihydroxy-uretdions der Formel



55 zugesetzt. Man gießt sofort in eine Metallschale und führt die Polyaddition bei 110°C im Verlaufe von 0,5 Stunden im Heizschränk zu Ende. Man erhält nach dem Abkühlen ein springhartes, leicht pulverisierbares Harz, das wie in Beispiel 7b) beschrieben für die Herstellung harter und glänzender Filmüberzüge geeignet ist.

60 Durchschnittsmolekulargewicht des Bindemittels:
Mittlere OH-Funktionalität des Bindemittels:
Gehalt des Bindemittels an Uretidiongruppen:
Gehalt des Bindemittels an Hydroxylgruppen:

8800
2,07
2,92 Gew.-%
0,4 Gew.-%

Beispiel 11

65 500 Teile eines linearen Polyesters aus Phthalsäure und Ethylenglykol der OH-Zahl 56 werden während einer halben Stunde bei 130°C im Wasserstrahlvakuum entwässert. Man kühlte anschließend auf 110°C ab und fügt 169,3 Teile einer niederviskosen Uretidiongruppen enthaltenden Polyisocyanatmischung zu, die zu 67 Gew.-% aus dimerem Hexamethylendiisocyanat und zu 33 Gew.-% aus Tris-isocyanatohexylisocyanurat besteht. Der Isocyanat-Gehalt dieser Mischung liegt bei 24,92 Gew.-%. Das Reaktionsgemisch wird anschließend während 25

Minuten bei 110°C zur Beendigung der Prepolymerbildung gehalten. Anschließend werden 67 Teile Trimethylolpropan einge führt. Das Reaktionsgemisch wird dann auf ein Metallblech gegossen und dort während 2 Stunden auf 110°C gehalten. Es resultiert ein sprichwörtliches, leicht pulverisierbares Harz, das für die Herstellung harter, glänzender lichtechter Überzüge geeignet ist.

Durchschnittsmolekulargewicht des Bindemittels:	2950
Mittlere OH-Funktionalität des Bindemittels:	3,99
Gehalt des Bindemittels an Uretdiongruppen:	3,83 Gew.-%
Gehalt des Bindemittels an Hydroxylgruppen:	2,3 Gew.-%

Ersetzt man in obigem Beispiel das Trimethylolpropan durch

- a) 0,5 Mol Dimethylolpropionsäure.
- b) 0,5 Mol Ammoniumcarbonat und 0,25 Mol Trimethylolpropan,
- c) 0,25 Mol Adipinsäure und 0,25 Mol Trimethylolpropan oder
- d) 0,25 Mol des Halbamids aus Maleinsäureanhydrid und Ammoniak und 0,25 Mol Trimethylolpropan

so erhält man jeweils gut pulverisierbare verzweigte Polyadditionsprodukte mit eingebauten Uretdiongruppen und mit den Uretdiongruppen reaktionsfähigen Endgruppen.

Beispiel 12

Dieses Beispiel zeigt die Herstellung von erfindungsgemäß zu verwendenden Bindemitteln mit verzweigter Struktur und hoher Uretdiongruppenkonzentration und die Möglichkeit, die erfindungsgemäß zu verwendenden Bindemittel mit Wasser von Spuren an anhaftenden Lösungsmitteln zu reinigen, ohne das hierbei Uretdiongruppen hydrolysiert werden.

62 Gew.-Teile (– 1 Mol) Ethylenglykol werden in 3000 Gew.-Teilen Dimethylformamid bei 75°C mit 696 Gew.-Teilen des dimeren Toluylendiisocyanats (80% 2,4-Isomeres) in Gegenwart von 0,3 Gew.-Teilen des Zinn-II-Salzes der 2-Ethylcapronsäure zum NCO-Prepolymeren im Verlauf von 2 Stunden umgesetzt. Anschließend fügt man zur entstehenden Suspension in einem Guß 268 Gew.-Teile geschmolzenes Trimethylolpropan zu und sorgt durch gute Kühlung, daß die Innentemperatur des Ansatzes nicht über 80°C steigt. Man röhrt nach Beendigung der exothermen Reaktion 2 Stunden bei 75°C und läßt anschließend die Suspension unter gutem Rühren erkalten. Hierbei bildet sich ein feinteiliges Pulver. Man versetzt die Dispersion bei 20°C mit 8000 Gew.-Teilen Wasser und filtriert das pulvige Polyadditionsprodukt. Man wäscht das Reaktionsprodukt mit viel Wasser, anschließend mit Aceton und befreit es von anhaftendem Dimethylformamid. Nach dem Trocknen wird ein feinpulviges Polyadditionsprodukt erhalten, das durch 15minütiges Einbrennen bei 180°C vernetzt wird.

Durchschnittsmolekulargewicht des Bindemittels:	1100
Mittlere OH-Funktionalität des Bindemittels:	4,27
Gehalt des Bindemittels an Uretdiongruppen:	24,2 Gew.-%
Gehalt des Bindemittels an Hydroxylgruppen:	6,6 Gew.-%